

文章编号:1004-4213(2010)07-1169-7

Er³⁺ 及 Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂 ZrO₂-Al₂O₃ 的制备 及发光性质*

谭鑫鑫, 吕树臣[†]

(哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要:采用共沉淀法制备了纳米晶 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺ 发光粉体. 所制备的粉体室温下具有 Er³⁺ 离子特征荧光发射, 主发射在绿光, 其中位于 547 nm、560 nm 的绿光最强, 并得出稀土离子与基质之间有能量传递. 对不同煅烧温度下的样品研究表明: 因不同温度下所制得的样品晶相不同. 研究了纳米晶 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺ 及 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 的上转换发光, 并分析了上转换的跃迁机制. 发现 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺ 的绿光为双光子过程, 而 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺、Yb³⁺ 的上转换光谱中, 红光和绿光也为双光子过程, 而极弱的蓝光为三光子过程. 讨论了 Er³⁺ 的浓度猝灭现象. 最适宜掺杂浓度的原子分数为 2%(Er³⁺/Zr⁴⁺).

关键词:Er³⁺/Yb³⁺; 上转换; ZrO₂-Al₂O₃; 荧光; 稀土

中图分类号:O765

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103907.1169

0 引言

近年来纳米及掺杂纳米材料发光性质的研究取得了一定进展, 其中稀土掺杂的固体发光材料在激光技术、光通信、集成光源等方面具有广泛的用途^[1-3]. 稀土掺杂的基质材料是影响发光特性的一个重要因素, 基质的选择主要取决于声子能量大小. 当声子能量同激发或发射频率相近时, 晶格会吸收能量使发光效率下降^[4], 因此基质材料必须具有较低的声子能量, 才能使发射光不被减弱. 氧化物因高的化学和热稳定性且容易制备近年来越来越受到重视. 但是氧化物的声子能量普遍较高, 因此发射效率比较低, 因此需要找到一种合适的氧化物(体系)作为基质材料. 在众多的氧化物中, ZrO₂ 被认为是用于稀土发光的较好的基质材料, 而且, ZrO₂ 还具有良好的化学稳定性, 它不会在 PH 值为 3 时分解, 且声子能量相对较低. 另一方面, 本课题组研究表明^[5-7] 可将多种稀土离子掺杂到纳米晶 ZrO₂ 中, 如, ZrO₂:Er³⁺、ZrO₂:Dy³⁺、ZrO₂:Sm³⁺ 等, 均能观测到稀土离子的强室温发射, 且除 ZrO₂:Er³⁺ 外, 都存在基质向稀土离子能量传递现象. 为了寻求能够向稀土离子 Er³⁺ 进行能量传递的氧化物基质材料, 本课题组尝试将稀土离子 Er³⁺ 掺杂到纳米晶

ZrO₂ 和 Al₂O₃ 的固溶体中. 同时分析了 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺ 及 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 上转换发光现象, 迄今为止, 在许多稀土掺杂的晶体材料和玻璃中已经发现了红外和可见的上转换发光现象^[8-9], 关于 Er³⁺ 的上转换的发光机理的研究也已经有许多报道, 如: Y₂O₃:Er³⁺^[10]、Lu₂O₃:Er³⁺^[11]、ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺^[12]. 但采用 ZrO₂-Al₂O₃ 为基质而研究的上转换发光得到的研究结果较少. 在过去 20 年里, 氧化锆增韧氧化铝(ZTA)陶瓷受到了很大的关注. ZrO₂-Al₂O₃ 固溶体可用多种方法制备^[13-14], 其中共沉淀法提供了制造粒子分布均匀的可能性. 虽然氧化锆增韧氧化铝材料的光致发光在文献^[15-16]中有所研究, 但是并未进行稀土离子的掺杂. 文献^[17]研究了 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶的上转换现象, 但所采用的制备方法是固相反应法. 本文利用湿化学方法, 即氨水共沉淀法制备了 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺ 和 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶粉体, 对稀土离子的上转换和下转换发射性质进行了研究.

1 实验

纳米晶 ZrO₂:Al₂O₃:Er³⁺ 样品采用化学共沉淀法制备. 实验原料为 Al(NO₃)₃·9H₂O·NH₃·H₂O、ZrOCl₂·8H₂O、Er₂O₃ 和 PEG400. 首先, 按不同掺杂浓度称取一定质量的 Er₂O₃ 溶于浓盐酸中生成 ErCl₃, 加热析出, 并配成水溶液. 将该溶液滴入 0.25 mol/L 的 ZrOCl₂·8H₂O 和 Al(NO₃)₃·

* 黑龙江省自然科学基金(A200812)和哈尔滨师范大学科技发展预研项目(08XYG-02)资助

[†] Tel:0451-88060691 Email:lushuchen63@yahoo.com.cn

收稿日期:2009-10-23

修回日期:2010-01-11

9H₂O的混合溶液中并搅拌,其ZrO₂:Al₂O₃=1:1,同时加入适量聚乙二醇(PEG400)作为分散剂.将稀释后的氨水以3~5 mL/min的速率滴加至混合溶液中,沉淀过程在一定的恒温下进行并不断搅拌.当PH值为9~9.5时停止加入氨水,将得到的沉淀溶液进行抽滤.经5次水洗后在真空干燥箱中烘干后研磨成粉末,而后在硅钼的高温炉中分别在950℃、1100℃、1200℃、1300℃、1400℃下进行煅烧1h,得到所需样品.

样品的X射线衍射(XRD)谱是用日本理学Rigaku-D/max-r B型X射线衍射仪(X射线采用Cu靶K α 辐射 $\lambda=0.15418$ nm).样品的光致发光光谱及其激发谱在室温下用日立FL-4500型荧光分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 晶相结构

图1(a)为纯ZrO₂-Al₂O₃样品的衍射图样,曲线a~e分别对应950℃、1100℃、1200℃、1300℃和1400℃热处理后样品的X射线衍射图.经950℃煅烧的纯ZrO₂-Al₂O₃的晶相基本为四方相,单斜相比例很小,几乎观察不到,当温度升高到1100℃时情况基本不变,但在950℃到1100℃之间四方相强度有所加强,说明对于纯ZrO₂-Al₂O₃复合粉体的晶相在1000℃低温区没有单斜相的出现或转化,晶相主要为四方相.温度继续升高,开始出现混合相,由曲线c可以看出1200℃时出现单斜相,随着温度的继续升高单斜相的比例继续增加,四方相逐渐减少.尽管通常认为Al³⁺溶于ZrO₂的晶格的几率很低^[18],本实验中,从图1(a)中观测样品煅烧在950℃~1300℃时,样品的晶相从ZrO₂的四方相逐渐转变到单斜相,而不存在Al₂O₃晶体的衍射峰.经分析,可以认为在本实验条件下ZrO₂与Al₂O₃之间形成间隙式的固溶体.在950℃~1300℃时,由于ZrO₂的粒径小,晶格的间隙大Al³⁺能够进入ZrO₂晶格的间隙位置,其反应为

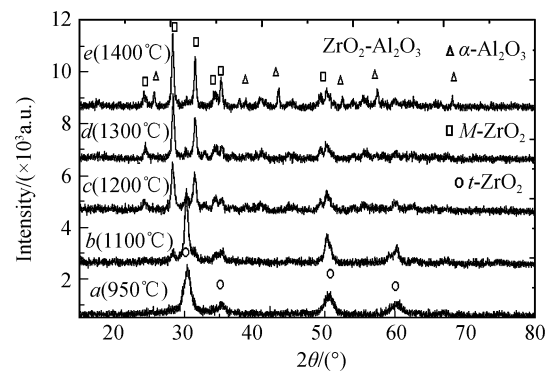


因此在一定温度下形成ZrO₂以立方相或四方相存在的亚稳态固溶体,对ZrO₂起着稳定的作用.ZrO₂中单斜相含量的计算公式如式(2)^[19]

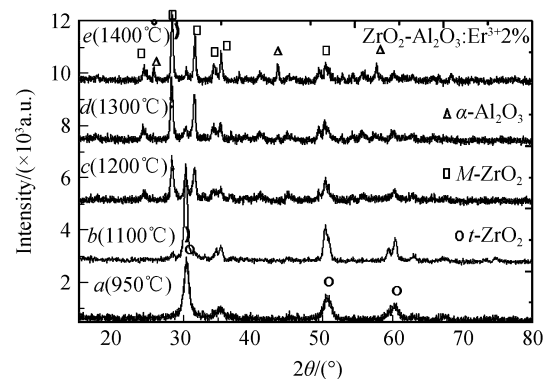
$$V_m(\%) = \frac{\text{Im}(111) + \text{Im}(11\bar{1})}{\text{Im}(111) + \text{Im}(11\bar{1}) + \text{It}(101)} \times 100\% \quad (2)$$

式中Im(111)、Im(11 $\bar{1}$)、It(101)分别是单斜相(111)、(11 $\bar{1}$)面以及四方相(101)面的衍射峰的强度.计算出1100℃~1400℃的单斜相比例分别为

38.46%、76.4%、83.62%、85.85%,950℃时基本都是四方相.随着煅烧温度的升高,单斜相的ZrO₂的体积分数逐渐增加.表明在这复合粉体中Al₂O₃的存在抑制了ZrO₂由四方相向单斜相的转化.这与HongJS和Balmwe ML等人的研究结果一致^[20-21].煅烧温度在1400℃时ZrO₂的粒径继续增大此时的ZrO₂晶格间隙已不能容纳Al³⁺,所以ZrO₂和Al₂O₃之间不会形成间隙式的固溶体,从而产生了单斜相的ZrO₂和 α -Al₂O₃(orthorhombic phase).图1(b)为当Er³⁺掺杂的原子分数为2%时ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺样品的X射线衍射图谱,曲线a~e分别对应经950℃、1100℃、1200℃、1300℃、1400℃煅烧的样品.其晶相的变化规律与纯ZrO₂-Al₂O₃基本一致.随着温度的升高两个样品的晶相结构没有发生大的不同的变化.同样应用单斜相的计算公式得到1100℃~1400℃的单斜相的比例分别为17.8%、68.60%、83.19%、83.54%.与相同温度下的纯ZrO₂-Al₂O₃的单斜相比例相比,其单斜相的比例明显降低,这说明Er³⁺也像在纳米晶ZrO₂:Er³⁺晶相所表现出的那样即Er³⁺在一定程度上起着稳定ZrO₂基质晶相的作用^[5].因此,Al³⁺与Er³⁺对ZrO₂在一定程度上同时起着稳定的作用.



(a) The X-ray diffraction patterns of ZrO₂:Al₂O₃



(b) The X-ray diffraction patterns of ZrO₂:Al₂O₃:2%Er³⁺

图1 ZrO₂:Al₂O₃与ZrO₂:Al₂O₃:2%Er³⁺样品的X射线衍射图

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of ZrO₂:Al₂O₃ and ZrO₂:Al₂O₃:2%Er³⁺

在文献[5]中ZrO₂:Er³⁺由四方相到单斜相转变的相变温度为800℃,而掺入Al₂O₃作为稳定剂后,可以发现由四方相转变到单斜相的相变温度在1200℃,从而提高了晶体的相变的温度,这为以后的材料应用上起了很大的作用.

利用X射线衍射图,由Debye-Scherrer方程: $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ 其中 $K=1$, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, β 为衍射峰的半峰全宽(单位为弧度), θ 为布喇格衍射角度, D 为晶粒的平均粒径,可以计算出纳米晶ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺样品经950℃、1100℃、1200℃、1300℃、1400℃煅烧后粒径的尺寸大小分别为7.23 nm、11.13 nm、12.75 nm、17.1 nm、20.9 nm.

2.2 室温发射及能量传递

图2是ZrO₂-Al₂O₃:2%Er³⁺样品经不同温度煅烧后,在378 nm激发下所测量的发射谱,其中有一强蓝光发射峰在407 nm处.图2中的嵌图为样品煅烧在1100℃时的378 nm的发射谱,其发射峰在524 nm、543 nm、560 nm处,950℃时样品的378 nm的发射谱的峰形与1100℃时相同只是强度不同,限于篇幅本文没有给出它的发射谱.所以950℃时的378 nm的发射谱,其发射峰也在407 nm、524 nm、543 nm、560 nm处,1200℃时绿光部分有524、547、560 nm的发射峰,其分别来自Er³⁺的²H_{11/2}-⁴I_{15/2}(512~532 nm)跃迁和⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2}(535~565 nm)跃迁,蓝光407 nm的发射峰来自Er³⁺的²H_{9/2}-⁴I_{15/2}跃迁.随着样品煅烧温度升高,晶相逐渐趋向单斜相的同时,543 nm处的发射峰逐渐转化到547 nm,1200℃到1400℃时均有524 nm、547 nm、560 nm峰位,但强度有所改变,总的来说当掺杂浓度相同煅烧温度不同时,1200℃煅烧的样品发光相对较强,从而可认为是最佳的煅烧温度.原因可能是Er³⁺离子在两个晶相中都有发光,其中543 nm为四方相中发射,547 nm为单斜相中发射,而524 nm、560 nm在两个相中均有发射,但四方相

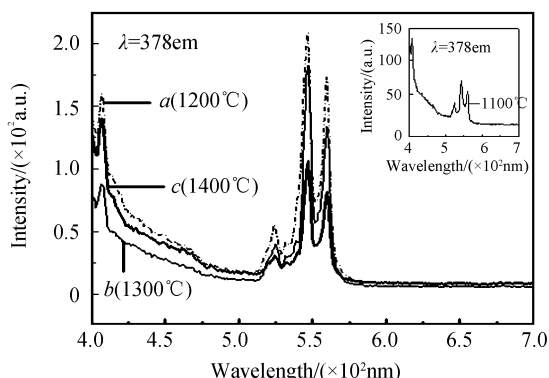


图2 经不同温度煅烧ZrO₂-Al₂O₃:2%Er³⁺的PL发射谱
Fig.2 Emission spectra of Er³⁺ for ZrO₂-Al₂O₃:2%Er³⁺ prepared at different sintering temperatures

对其更有利.1100℃~1200℃峰强逐渐增强,但在1300℃时发光强度减弱,1400℃时强度明显减弱.本课题组前面的工作^[5,7]表明当ZrO₂出现四方相和单斜相的混合晶相时,稀土离子的特征发射较强,而当单一晶相占绝对优势时,稀土离子的特征发射较弱.从晶相上看,在本文中对于950℃~1100℃的样品来说四方相占绝对优势,而对于1300℃~1400℃的样品单斜相占绝对优势,1200℃的样品两种晶相的比例较适合,因此,稀土离子的特征发射较强.

图3是ZrO₂-Al₂O₃:2%Er³⁺样品煅烧1200℃后监测547 nm和560 nm所得到的激发谱.图中虚线对应监测547 nm的激发谱,实线对应监测560 nm的激发谱.嵌图是用基质吸收波长240 nm(对应560 nm的监测)、242 nm(对应547 nm的监测)激发样品时得到的发射谱.从图3看出Er³⁺的激发峰很丰富,所监测的两个激发谱中除547 nm的最高峰在519 nm(对应铈离子的²H_{11/2}能级),而560 nm的最高峰在524 nm(对应铈离子的²H_{11/2})之外,其他激发峰基本一致.其中较强的跃迁489 nm、379 nm、531 nm分别对应铈离子的⁴F_{7/2}、⁴G_{11/2}、²H_{11/2}能级.其中较弱的358 nm、366 nm、408 nm、445 nm、452 nm分别对应²G_{7/2}、²G_{9/2}、²H_{9/2}、⁴F_{3/2}、⁴F_{5/2}能级.激发谱中包含了来自对基质的吸收,这就说明了基质ZrO₂-Al₂O₃和Er³⁺之间存在能量传递.嵌图是用基质吸收波长240 nm(对应560 nm的监测)、242 nm(对应547 nm的监测)激发样品时得到的发射谱,从该图中可观测Er³⁺离子的强特征发射.三价稀土离子取代Zr⁴⁺离子时,电荷的不平衡由ZrO₂晶格的空位来补偿,因此本文认为当用240 nm或242 nm激发基质时,电子从基质ZrO₂的价带激发到导带,电子在导带弛

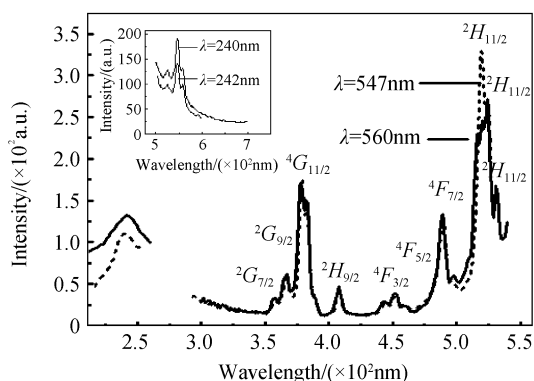


图3 经1200℃煅烧的ZrO₂-Al₂O₃:2%Er³⁺样品分别监测547 nm和560 nm的激发谱

Fig.3 Excitation spectra of ZrO₂-Al₂O₃:2%Er³⁺ for monitoring 547 nm and 560 nm at 1200℃, respectively

豫到带隙中的施主带,(即氧空位),而后经无辐射把能量传递到 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,这也表明, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基质与稀土离子之间有能量传递.

3 室温上转换发射

3.1 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Er}^{3+}$ 室温上转换发射及跃迁机制

由图2看到用378 nm激发稀土离子能级时,在红光波段并没有看到红光的发射峰,采用半导体激光器(LD)作为激发源,可观测到 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Er^{3+} 的绿光和红光两个波段的上转换发射.其所制备的粉体具有较高的上转换效率,用976 nm激光激发,肉眼可观察到很亮的绿色发光.图4给出了976 nm LD泵浦激发的400~750 nm范围内的上转换发射及1100~1700 nm范围内的近红外发射图谱.6个上转换发光带中547 nm、560 nm绿光发射最强.其中483 nm的蓝光和654 nm、674 nm的红光发射很弱.本文指认上转换荧光483 nm是 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁,517 nm~537 nm间的上转换荧光为 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁.上转换荧光547 nm、560 nm是 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁.654 nm、674 nm两处较弱的红光上转换荧光是 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁.近红外光1567 nm处是 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁.

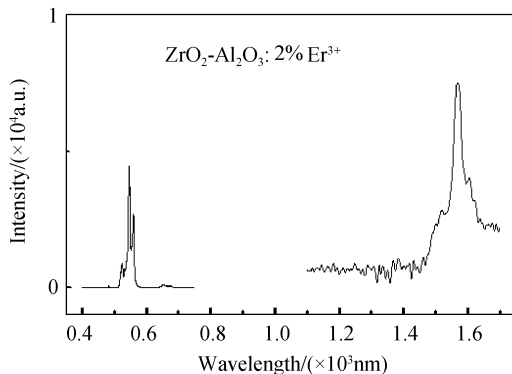


图4 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Er}^{3+}$ 在976 nm波长激光激发下的室温上转换发射和红外发射

Fig. 4 The room temperature upconversion emission and infrared emission spectrum of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Er}^{3+}$ under the excitation of 976 nm laser

图5给出了Er离子的能级谱图.经分析认为上转换机制的路径可能如图5.上转换绿光和红光的发射路径是处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的电子可以吸收能量为976 nm的光子,经基态吸收过程(GSA)跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,接着 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的电子再吸收一个976 nm的光子跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级.处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的电子向下能级无辐射弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 然后通过 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级而跃迁到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级.这样发生

了 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁,即发射了绿光和红光.同时会有一部分电子无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级,在经辐射跃迁回到基态发射出1567 nm的近红外光.由于该种材料中的 ZrO_2 声子能量小 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的电子向 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级无辐射弛豫几率很小,所以低的声子能量抑制了 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的布居,样品表现为相对绿光来说红光发射弱,为弄清 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上电子的布局,用547 nm波长的光进行探测,得出图3中的547 nm的激发谱,从图3中看到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上电子的布局可能主要来自 $^4\text{G}_{11/2}$ 和 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ 能级,但根据上转换发光过程 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上电子的布局来自于 $^4\text{G}_{11/2}$ 能级的几率远小于来自于 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ 能级的几率,因而 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的布局只可能主要来自于 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级.上转换发光强度 I 与激发光功率 P 有如下关系: $I \propto P^n$, 其中 n 表示每激发一个上转换光子所吸收的激发光源的光子数^[22-23].从图6中可以看到,对绿光547 nm、560 nm发射的上转换发光强度与激发功率关系的双自然对

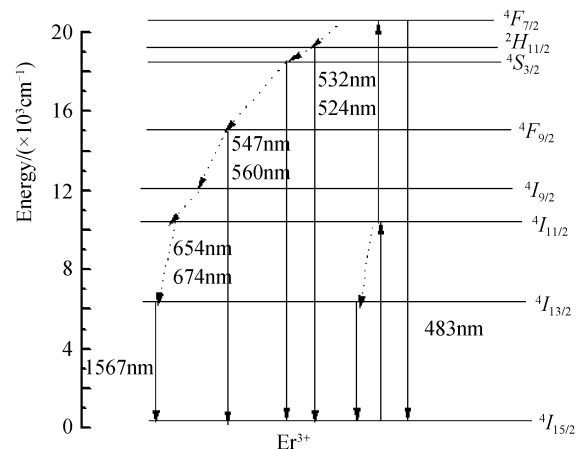


图5 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Er}^{3+}$ 在976 nm波长激光激发下的能级跃迁图

Fig. 5 The energy level diagrams of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Er}^{3+}$ under the excitation of 976 nm laser

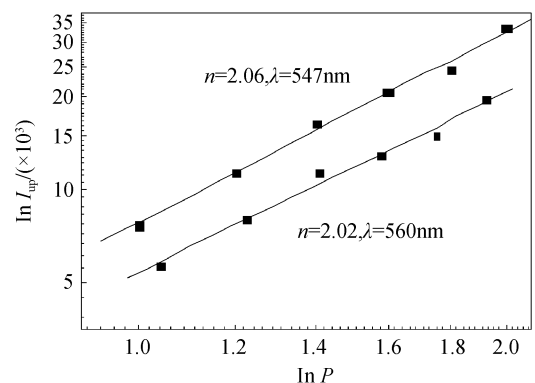


图6 在1200 °C下上转换发射强度与激发功率的双自然对数

Fig. 6 Plots of natural logarithm intensity of the upconversion emissions versus natural logarithm pumped power of diode laser at 1200 °C

数图.其拟合结果分别为 $n=2.06, 2.02$.因此,绿光上转换是双光子过程.

3.2 ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 室温上转换发射及跃迁机制

图 7 是 ZrO₂-Al₂O₃:1.5%Er³⁺/2%Yb³⁺ 的上转换发射谱和红外发射谱,5 个主要上转换发光带中 543 nm 和 560 nm 绿光发射带最强.而在 408 nm 和 483 nm 处有两个极弱的峰出现.在单掺 Er³⁺ 的上转换发射中,408 nm 的蓝光并没有出现,并且红光的相对强度也很低,由此知道 Yb³⁺ 起到敏化剂的作用.本文指认 408 nm 上转换荧光为 ²H_{9/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁,483 nm 上转换荧光为 ⁴F_{7/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁,515 nm 和 524 nm 上转换荧光为 ²H_{11/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁.上转换荧光 543 nm 和 560 nm 是 ⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁.位于红光发射带 651 nm 和 674 nm 处的峰是 ⁴F_{9/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁.近红外发射带 1 570 nm 处的峰是 ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁.同单掺 Er³⁺ 的上转换发射相比,红光的发射峰明显增强.而红外的发射峰的强度相对降低.

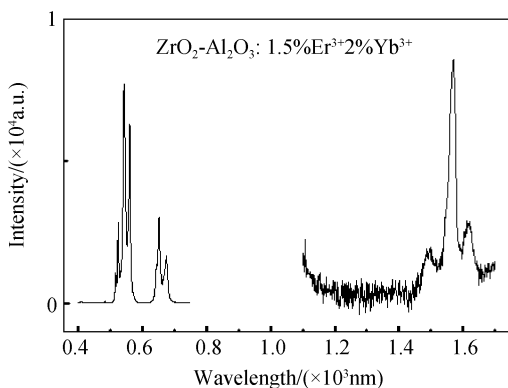
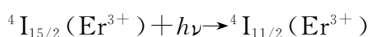
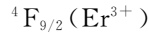


图 7 ZrO₂-Al₂O₃:1.5%Er³⁺/2%Yb³⁺ 在 976 nm 波长激光激发下室温上转换发射和红外发射谱
Fig. 7 The room temperature upconversion emission and infrared emission spectrum of ZrO₂-Al₂O₃:1.5%Er³⁺/2%Yb³⁺ under the excitation of 976 nm laser

图 8 给出了 Er/Yb 离子的能级谱.经分析认为上转换机制的路径可能如图 8.由于 Yb³⁺ 离子在 980 nm 的吸收截面很大,而且 Yb³⁺ 离子的 ²F_{5/2} 能级和 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{11/2} 能级非常接近,很容易以共振转移的方式发生能量传递.首先 Yb³⁺ 被激发到 ²F_{5/2} 能级.通过能量传递完成 Er³⁺ 的 ⁴I_{11/2} 能级的布局,⁴I_{11/2} 可以再接受一个激发光子,跃迁到更高的 ⁴F_{7/2}.⁴F_{7/2}→⁴I_{15/2} 的跃迁产生 483 nm 的蓝光并且无辐射弛豫到 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2}.这两个能级向基态 ⁴I_{15/2} 的跃迁产生绿光发射带.上转换红光的产生可通过



Er³⁺ 离子间的交叉弛豫



在 ⁴F_{9/2} 能级上形成粒子数反转,这两个过程到达 ⁴F_{9/2} 能级,⁴F_{9/2} 能级向基态 ⁴I_{15/2} 跃迁产生红色荧光或通过 Er³⁺,Yb³⁺ 之间的能量传递 ²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{13/2}(Er³⁺) → ²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴F_{9/2}(Er³⁺) 产生红色荧光.⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} 的跃迁产生 1 570 nm 的近红外光.正因为这样的交叉弛豫产生的红光要比单掺 Er³⁺ 时由多次无辐射弛豫产生上转换红光要强,而近红外变弱.⁴F_{7/2} 能级可以再接受一个激发光子,跃迁到更高的 ²P_{3/2} 能级,经过无辐射弛豫到 ²H_{9/2} 的能级,²H_{9/2}→⁴I_{15/2} 的跃迁产生 408 nm 的蓝光.

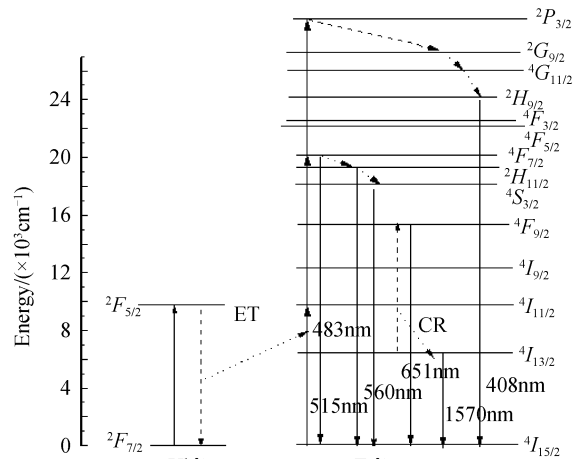


图 8 ZrO₂-Al₂O₃:1.5%Er³⁺/2%Yb³⁺ 在 976 nm 波长激光激发下的能级跃迁图

Fig. 8 The energy level diagram of ZrO₂-Al₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ under the excitation of 976 nm laser

从图 9 中可以看到,对绿光 543 nm 和 560 nm 红光 651 nm 和 674 nm 以及极弱的 408 nm 蓝光发射的上转换发光强度与激发功率关系的双自然对数图.其拟合结果分别为 $n=1.92, 1.79, 2.22, 2.41, 3.13$.因此,绿光和红光上转换是双光子过程.而蓝光为三光子过程.

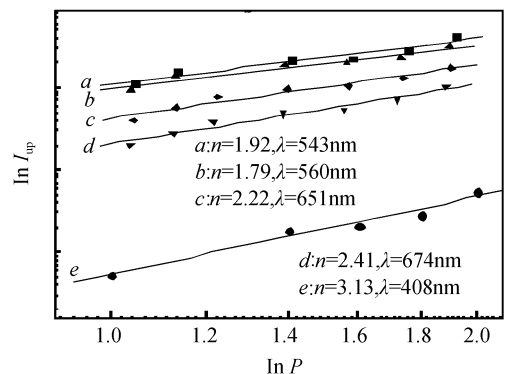


图 9 在 1 200 °C 下上转换发射强度与激发功率的双自然对数

Fig. 9 Plots of natural logarithm intensity of the upconversion emissions versus natural logarithm pumped power of diode laser at 1 200 °C

3.3 荧光强度与 Er^{3+} 离子浓度的关系

在相同条件下,用 378 nm 光波激发,分别测量了 1 200 °C 煅烧,掺 Er^{3+} 浓度不同样品的发射谱.图 10 给出了主发射峰 543、547、560 nm 的积分强度之和与基质中掺 Er^{3+} 浓度的关系曲线.由图中可见,荧光强度先随浓度提高而增强,在浓度为 2% 时最大,然后又随之降低,这表明发生了浓度猝灭现象.本实验结果表明,纳米 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基质中掺 Er^{3+} 的适宜浓度为 2%.

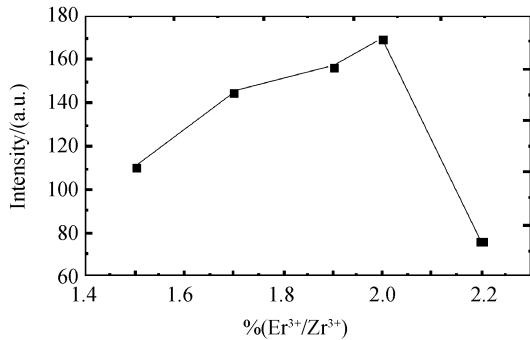


图 10 Er^{3+} 离子浓度猝灭的变化曲线

Fig. 10 The emission intensities as a function of the concentration of Er ion

4 结论

利用共沉淀法成功的制备出 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体,并且随着不同煅烧温度下的 X 射线衍射图可知 Al_2O_3 与 ZrO_2 之间的晶相关系,并且两者共同作为稀土 Er^{3+} 的基质.在室温下观察到了 Er^{3+} 离子的特征发射.通过对不同煅烧温度下样品的晶相结构和发光研究,发现不同热处理下样品的晶相不同,因此它们的发光性质存在着差别.观测到发射峰位随晶相发生改变的现象.通过不同温度下的发射光谱强度推断出最佳的煅烧温度为 1 200 °C.研究了纳米晶 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ 及 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光,并分析了上转换的跃迁机制.发现 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ 的绿光为双光子过程,而 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换光谱中,红光和绿光为双光子过程,而极弱的蓝光为三光子过程.通过对荧光强度与激活剂离子 Er^{3+} 离子浓度的关系研究,发现 Er^{3+} 离子在基质 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的适宜掺杂浓度为 2%.

参考文献

- [1] JIA Dong-fang, TAN Bin, WANG Zhao-ying, *et al.* Study on stability of harmonic mode locked fiber laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(3): 391-395.
贾东方,谈斌,王肇颖,等.谐波锁模掺铒光纤激光器的稳定性研究[J].光子学报,2007,**36**(3):391-395.
- [2] WANG Xiu-lin, HUANG Wen-cai. A novel high power Er-doped broad band light source with dual-channel output[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(1): 124-127.
王秀琳,黄文财.新颖的双通道输出高功率掺铒光纤宽带光源[J].光子学报,2007,**36**(1):124-127.
- [3] LIU Guo-hua, LIU De-ming. Theoretical research of side-pumped Yb^{3+} doped double-clad fiber laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(3): 396-400.
刘国华,刘德明.侧面抽运掺 Yb 双层光纤激光器的理论研究[J].光子学报,2007,**36**(3):396-400.
- [4] TANABE S, HAYASHI H, HANADA T, *et al.* Fluorescence properties of Er^{3+} ions in glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals [J]. *Opt Mater*, 2002, **19**(3): 343-349.
- [5] LI Xiu-ming, LÜ Shu-chen, LIU Jin-xia. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+}$ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2007, **28**(3): 379-382.
李秀明,吕树臣,刘金霞.纳米晶 $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+}$ 的制备及发光性质[J].发光学报,2007,**28**(3):379-382.
- [6] ZHOU Wei, LÜ Shu-chen. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline $\text{ZrO}_2 : \text{Dy}^{3+}$ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **31**(10): 2019-2023.
周巍,吕树臣.纳米晶 $\text{ZrO}_2 : \text{Dy}^{3+}$ 的制备与发光性质的研究[J].光子学报,2008,**31**(10):2019-2023.
- [7] LIU Jin-xia, LÜ Shun-chen, LI Xiu-ming. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline $\text{ZrO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2004, **22**(6): 867-870.
刘金霞,吕树臣,李秀明.纳米晶 $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+}$ 的制备与发光性质研究[J].中国稀土学报,2004,**22**(6):867-870.
- [8] DIAZ-TORRES L A, De La ROSA-CRUZ E, SALAS P, *et al.* Concentration enhanced red upconversion in nanocrystalline $\text{ZrO}_2 : \text{Er}$ under IR excitation [J]. *Phys D: Appl Phys*, 2004, **37**(18): 2489-2495.
- [9] LIU Shu-man, LIU Feng-qi, ZHANG Zhi-hua, *et al.* Photoluminescence of $\text{ZnO} : \text{Tb}$ nanoparticles [J]. *Acta Phys Sin*, 2000, **49**(11): 2307-2309.
刘舒曼,刘峰奇,张志华,等. $\text{ZnO} : \text{Tb}$ 纳米晶的协同发光现象[J].物理学报,2000,**49**(11):2307-2309.
- [10] CAPOBIANCO J A, VETRONE F, BOYER J C, *et al.* Enhancement of red emission via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ [J]. *Phys Chem B*, 2002, **106**(6): 1181-1187.
- [11] VETRONE F, BOYER J C, CAPOBIANCO J A, *et al.* NIR to visible upconversion in nanocrystalline and bulk $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ [J]. *Phys Chem B*, 2002, **106**(22): 5622-5628.
- [12] YU Ying, LU Shu-chen, ZHOU Bai-bin, *et al.* Preparation and up conversion emission of nanocrystalline $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Acta Phys Sin*, 2006, **55**(8): 4332-4336.
俞莹,吕树臣,周百斌,等.纳米晶 $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的制备及其室温上转换发射[J].物理学报,2006,**55**(8):4332-4336.
- [13] DUMEIGNIL F, BLANCHARD P, PAYEN E, *et al.* Synthesis and characterization of zirconia mixed oxides [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **106**: 547-560.
- [14] KLIMOVA T, ROJAS M L, CASTILLO P, *et al.* Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **20**(4): 293-306.
- [15] GARCIA M A, PAJE S E, LLOPIS J. Luminescence properties of ZTA ceramics [J]. *Lumin*, 1997, **72-74**(4): 662-663.
- [16] GARCIA M A, PAJE S E, LLOPIS J. Fluorescence and time-resolved spectra of ZTA ceramics [J]. *Phys Chem Solids*, 1997, **58**(4): 647-653.
- [17] DING Qing-lei, XIAO Si-guo, ZHANG Xiang-hua, *et al.*

- The upconversion luminescent of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped ZrO₂-Al₂O₃ powders[J]. *Acta Phys Sin*, 2006, **55**(10): 5140-5143.
- 丁庆磊,肖思国,张向华,等. 980 nm 激发下 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂 ZrO₂-Al₂O₃ 粉末的上转换发光特性[J]. *物理学报*, 2006, **55**(10): 5140-5143.
- [18] GAO L, LIU Q, HONG J S. Phase transformation in the Al₂O₃-ZrO₂ system[J]. *Mater Sci*, 1998, **33**(6): 1399-1403.
- [19] RAY J C, PATI R K, PRAMANIK P. Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia(YSZ)[J]. *Jouranal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(9): 1289-1295.
- [20] HONG J S, DE LA TORRE S D, MIYAMOTO K, *et al.* Crystallization of Al₂O₃/ZrO₂ solid solution powders prepared by coprecipitation[J]. *Mater Lett*, 1998, **37**(1): 6-9.
- [21] BALMER M L, LANGE F F, LEVI C G. Metastable phase selection and partitioning for Zr_{1-x}Al_xO_{2-0.5x} materials synthesized with liquid precursors[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, **77**(8): 2069-2075.
- [22] POLLNAU M, GAMELIN D R, LUTHI S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems[J]. *Phys Rev B*, 2001, **61**(5): 3337-3346.
- [23] YI G S, SUN B Q, YANG F Z, *et al.* Synthesis and characterization of highly-efficiency nanocrystal up-conversion phosphors: ytterbium and erbium codoped lanthanum molybdate[J]. *Chem Mater*, 2002, **14**(7): 2910-2914.

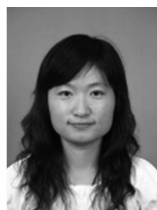
Preparation and Luminescent Propeties of Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ Codoped ZrO₂-Al₂O₃

TAN Xin-xin, LU Shu-chen

(School of Physics & Electron Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract: Nanocrystalline ZrO₂-Al₂O₃ : Er³⁺ luminescence powders are prepared by co-precipitation method. The room temperature sharp characteristics emissions of Er³⁺ ions are observed, in which green light at 547, 560 nm is the strongest. There exists the energy transfer between the matrix and rare earth ions Er³⁺. Samples with different sintering temperature are studied. The results show the samples with different sintering temperature display different crystalline phase. The up-conversion luminescence of nanocrystalline ZrO₂-Al₂O₃ : Er³⁺ and ZrO₂-Al₂O₃ : Er³⁺/Yb³⁺ are studied and the transition mechanism of the up-conversion are discussed. It is found that the red and green emissions of ZrO₂-Al₂O₃ : Er³⁺ are two-photon process. In the up-conversion spectrum of ZrO₂-Al₂O₃ : Er³⁺/Yb³⁺ the red and green emissions are also two-photon process, but very weak blue emission is the three-photon process. Concentration quenching of the ions Er³⁺ is discussed. The most appropriate doping concentration is 2% (Er³⁺/Zr⁴⁺).

Key words: Er³⁺/Yb³⁺; Up-conversion; ZrO₂-Al₂O₃; Fluorescence; Rare earth



TAN Xin-xin was born in 1984. Now she is a graduate student, and her research interests focus on condensed state physics.



LU Shu-chen was born in 1963. He received the Ph. D. degree from Chinese Academy of Sciences in 2002. Now his main research interests focus on luminescence of rare earth material.